

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-81415

(43) 公開日 平成8年(1996)3月26日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/533		9546-4H		
67/38				
C 0 7 F 9/50		9155-4H		
9/70		9155-4H		
// B 0 1 J 31/24	X			
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-171734

(22) 出願日 平成7年(1995)7月7日

(31) 優先権主張番号 特願平6-160054

(32) 優先日 平6(1994)7月12日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 角田 巧

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 坂東 康夫

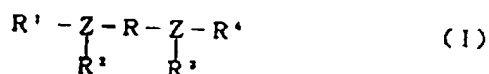
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部

興産株式会社宇部研究所内

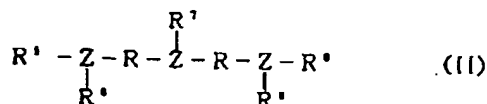
(54) 【発明の名称】 アルケンカルボン酸エステルの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 (1) パラジウム化合物、(2) 一般式 I、II または III の配位子、(3) 水溶液中 18℃ で 3 よりも大きい p K a 値を有するプロトン酸、及び (4) L i、N a、K、R b、C s 及び Z n から選ばれた一種類以上の金属の塩の存在下に、共役ジエンを一酸化炭素及びアルコールと反応させるアルケンカルボン酸エステルの製造方法。



(Z は元素の周期律表で第 5 A 族の原子を示し、R は C 2 ~ 6 の二価の有機残基、R<sup>1</sup> ~ R<sup>4</sup> は C 1 ~ 8 のアルキル基又はアリール基を示す)



(Z は元素の周期律表で第 5 A 族の原子を示し、R は C 2 ~ 6 の二価の有機残基、R<sup>5</sup> ~ R<sup>9</sup> は C 1 ~ 8 のアル

キル基又はアリール基を示す)

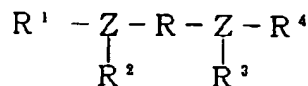


(Z は元素の周期律表で第 5 A 族の原子を示し、R<sup>10</sup> ~ R<sup>12</sup> は C 1 ~ 8 のアルキル基又はアリール基を示す)

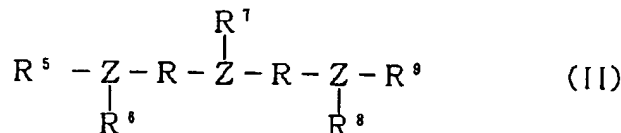
【効果】 一酸化炭素圧が低い温和な反応条件で、アルケンカルボン酸エステルを高選択率及び高収率で製造できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) パラジウム化合物、(2) 一般式



(式中、Zは元素の周期律表で第5A族の原子を示し、Rは炭素数2～6の二価の有機残基、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数1～8のアルキル基又はアリール基を示す) あるいは



(式中、Zは元素の周期律表で第5A族の原子を示し、Rは炭素数2～6の二価の有機残基、 $R^5 \sim R^9$ は炭素数1～8のアルキル基又はアリール基を示す) あるいは一般式 (III) で示される一座配位子、

## 【化3】



(式中、Zは元素の周期律表で第5A族の原子を示し、 $R^{10} \sim R^{12}$ は炭素数1～8のアルキル基又はアリール基を示す)

(3) 水溶液中18℃で測定して3よりも大きいpKa値を有するプロトン酸、及び(4) Li、Na、K、Rb、Cs及びZnから選ばれた少なくとも一種の金属の塩の存在下に、共役ジエンを一酸化炭素及びアルコールと反応させることを特徴とするアルケンカルボン酸エステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、共役ジエンを一酸化炭素及びアルコールと反応させてアルケンカルボン酸エステルを製造する方法に関する。アルケンカルボン酸エステルは、例えばペンテン酸エステルが医薬、農薬等の合成中間体として使用されるなど工業的に有用な化合物である。

## 【0002】

【従来の技術】共役ジエンを一酸化炭素及びアルコールと反応させてアルケンカルボン酸エステルを製造する方法としては、例えば、触媒として酢酸パラジウム、そし

(1) で示される二座配位子、

## 【化1】

(I)

一般式 (II) で示される三座配位子、

## 【化2】

て配位子としてジホスフィンのような二座配位子を用いて、pKa値が3以上のプロトン酸の存在下、ブタジエンを一酸化炭素及びアルコールと反応させてペンテン酸エステルを製造する方法が知られている(特開昭63-156745号公報、特開昭63-255245号公報参照)。しかしながら、この方法においてはペンテン酸エステルの収率が88～90%であり、工業的レベルとしては十分であるとは言えない。

【0003】また、パラジウム、塩化物、pKa値が3未満の強酸、アリール一座配位子ホスフィン及びN-異節環状塩基からなる均一触媒混合物の存在下、ブタジエンを一酸化炭素及びアルコールと反応させてペンテン酸エステルを製造する方法も知られているが(特開平4-221343号公報参照)、この方法は一酸化炭素の圧力が200～300気圧という高压で反応を行うものであり工業的に好ましいものではないという問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、共役ジエンを一酸化炭素及びアルコールと温和な条件で反応させて高選択率及び高収率でアルケンカルボン酸エステルを製造する方法を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、(1) パラジウム化合物、(2) 一般式 (I) で示される二座配位子、

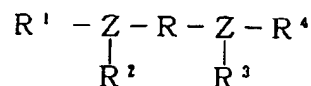
## 【0006】

## 【化4】

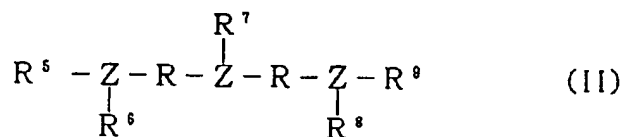
(I)

【0007】あるいは一般式 (II) で示される三座配位子、

## 【化5】



(式中、Zは元素の周期律表で第5A族の原子を示し、Rは炭素数2～6の二価の有機残基、 $R^1 \sim R^4$ は炭素数1～8のアルキル基又はアリール基を示す)



(式中、Zは元素の周期律表で第5A族の原子を示し、Rは炭素数2～6の二価の有機残基、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ は炭素数1～8のアルキル基又はアリール基を示す)あるいは一般式(III)で示される一座配位子、

【0008】

【化6】



(式中、Zは元素の周期律表で第5A族の原子を示し、 $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{12}$ は炭素数1～8のアルキル基又はアリール基を示す)

【0009】(3)水溶液中18℃で測定して3よりも大きいpKa値を有するプロトン酸、及び(4)Li、Na、K、Rb、Cs及びZnから選ばれた少なくとも一種類の金属の塩の存在下に、共役ジエンを一酸化炭素及びアルコールと反応させることを特徴とするアルケンカルボン酸エステルの製造方法により達成される。

【0010】以下に本発明を詳しく説明する。共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-ヘプタジエン、2,4-ヘプタジエン等の炭素数4～10の共役ジエンが挙げられる。

【0011】パラジウム化合物としては、硝酸パラジウム、硫酸パラジウム等のパラジウムの無機酸塩、塩化パラジウム、臭化パラジウム等のパラジウムのハロゲン化物、酢酸パラジウム等のパラジウムの有機酸塩、及びパラジウムのアセチルアセトン塩が挙げられ、更には担体等に担持されたパラジウム金属あるいはパラジウムイオン、例えば、パラジウム-活性炭、パラジウム-アルミナ、パラジウムイオン交換樹脂等も挙げることができるが、中でも特に酢酸パラジウムが好ましい。なお、パラジウム化合物の使用量は、共役ジエン1モルに対してパラジウムの原子比が通常 $10^{-5} \sim 10^{-1}$ の範囲である。

【0012】配位子としては、前記一般式(I)、(II)、(III)で示される二座配位子、三座配位子、一座配位子を挙げることができるが、中でも特に前記の二座配位子が好ましい。Zで示される第5A族の原子としては、リン、窒素、砒素等が好ましいが、中でも特にリンが好ましい。また、Rはメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の炭素数2～6の二価の有機残基で、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ 、 $\text{R}^5 \sim \text{R}^9$ 及び $\text{R}^{10} \sim \text{R}^{12}$ はメチル基、エチル基、ブチル基等の炭素数1～8のア

ルキル基、シクロヘキシル基等の脂環式アルキル基、フェニル基、トリル基等のアリール基である。なお、配位子の使用量は、パラジウム1グラム原子に対してモル比で通常1～10の範囲である。

【0013】二座配位子としては、例えばZで示される原子がリンである1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)ペンタン等のビス(ジフェニルホスフィノ)アルカン類、1,4-ビス(ジメチルホスフィノ)ブタン、1,4-ビス(ジエチルホスフィノ)ブタン、1,4-ビス(ジブチルホスフィノ)ブタン等のビス(ジアルキルホスフィノ)アルカン類が挙げられる。

【0014】三座配位子としては、例えばZで示される原子がリンであるビス(2-ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフィン等が挙げられる。

【0015】一座配位子としては、例えばZで示される原子がリンであるトリフェニルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン等の3級ホスフィン類が挙げられる。

【0016】プロトン酸としては、水溶液中18℃で測定してpKaが3より大きいカルボン酸が挙げられる。具体的には、3,4,5-トリメチル安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ジメチル安息香酸、2,6-ジエチル安息香酸、2,4,6-トリメチル安息香酸、2,4,6-トリエチル安息香酸等の置換安息香酸などが好適である。なお、前記プロトン酸の使用量は、配位子に対してモル比で通常1～10の範囲である。

【0017】金属の塩としては、Li、Na、K、Rb、Cs等のアルカリ金属及びZnから選ばれた少なくとも一種類の金属の塩が挙げられる。これら金属の塩として、具体的には、塩化物、臭化物等のハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩等の無機酸塩、及び酢酸塩、アセチルアセトン塩、アルコラートなどが好適であるが、中でも塩化物、酢酸塩、アセチルアセトン塩の効果が顕著で特に好適に使用される。金属塩の使用量はパラジウム1グラム原子に対してモル比で通常0.1～10の範囲である。

【0018】アルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール等の炭素数1～10の脂肪族低級アルコール、シクロヘキノール等の脂環式アルコール、フェノール等の芳香族アルコールが挙げられる。ア

ルコールの使用量はブタジエンに対して通常1.0～50倍モルである。

【0019】本発明の反応には、原則としてあらゆる不活性溶媒を使用することができる。溶媒としては、例えばヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジフェニルエーテル等のエーテル類を好適に使用することができ、更には酢酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン等のエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、ジメチルホルムアミド等のアミド類のような極性溶媒も使用することができる。溶媒の使用量はブタジエンに対して通常1.0～50倍モルである。

【0020】アルケンカルボン酸エステルは、前記のパラジウム化合物、配位子、プロトン酸及び金属塩の存在下、次のような温和な反応条件で共役ジエンを一酸化炭素及びアルコールと反応させることによって製造される。即ち、この反応の反応温度は通常50～250℃、好ましくは80～180℃で、反応圧力（一酸化炭素の圧力）は通常20～200 kg/cm<sup>2</sup> G、好ましくは40～120 kg/cm<sup>2</sup> Gである。なお、一酸化炭素は窒素等の不活性ガスで希釈して用いてもよいが、通常純ガスをそのまま使用することが好ましい。以上のようにしてアルケンカルボン酸エステルを製造することができるが、目的のアルケンカルボン酸エステルは反応液から蒸留等の公知の方法によって分離精製される。

#### 【0021】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、反応生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行い、反応率、選択率及び収率はモル換算で求めた。

#### 【0022】実施例1

内容積300mlの Hastelloy C 製オートクレーブに、パラジウム化合物として酢酸パラジウム0.560g、配位子として1,4-ビス（ジフェニルホスフィノ）ブタン4.265g、プロトン酸として2,4,6-トリメチル安息香酸4.314g、金属塩として塩化セシウ

ム0.420g、アルコールとしてメタノール4.3g、及び溶媒としてテトラヒドロフラン10.7gを入れ、攪拌しながら、一酸化炭素で12 kg/cm<sup>2</sup> Gに加圧して次に放圧する操作を3回繰り返して、オートクレーブ中の雰囲気を一酸化炭素に置換した。次いで、このオートクレーブに、1,3-ブタジエンをメタノールに溶解した63重量%ブタジエン-メタノール溶液6.0gを入れ、更に一酸化炭素を40 kg/cm<sup>2</sup> Gになるまで圧入した後、150℃まで1時間かけて昇温した。この結果、圧力は60 kg/cm<sup>2</sup> Gになった。この後、圧力を一酸化炭素で60 kg/cm<sup>2</sup> Gに保ちながら、定量ポンプを用いて前記ブタジエン-メタノール溶液を12 g/hrの流速で5時間フィードした。フィード終了後、更に30分攪拌して、オートクレーブを室温まで冷却した。

【0023】未反応のブタジエンは、反応ガスを放圧する際、ドライアイス-メタノールで冷却した内容積75mlのマикроボンベを通過させて、マикроボンベ中のトルエン50mlに吸収させた。このトルエン溶液とオートクレーブから回収された反応液120gを併せて分析したところ、ブタジエンの反応率が97.2%、3-ペンテン酸メチルの選択率が75.4%、2-ペンテン酸メチルの選択率が22.5%で、ペンテン酸メチルの全収率は結局95.2%であった。

#### 【0024】実施例2～8

実施例1において、金属塩を塩化カリウム（実施例2）、塩化リチウム（実施例3）、塩化亜鉛（実施例4）、カリウムアセチルアセトナト（実施例5）、亜鉛アセチルアセトナト（実施例6）、酢酸セシウム（実施例7）及び酢酸亜鉛（実施例8）にそれぞれ変えて、実施例1と等モル量添加したほかは、実施例1と同様に反応と分析を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0025】比較例1

実施例1において金属塩を添加しなかったほかは、実施例1と同様に反応と分析を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0026】

#### 【表1】

実施例 及び 比較例	金属塩	ブタジエン 反応率 (%)	3-ペンテン酸 1/10 選択率 (%)	2-ペンテン酸 1/10 選択率 (%)	ペンテン酸1/10 全収率 (%)
実施例1	CsCl	97.2	75.4	22.5	95.2
実施例2	KCl	97.8	72.4	22.4	92.7
実施例3	LiCl	96.8	70.9	19.3	87.3
実施例4	ZnCl <sub>2</sub>	97.6	72.5	19.0	89.3
実施例5	K(acac)	97.0	72.7	23.1	92.9
実施例6	Zn(acac) <sub>2</sub>	95.5	72.9	23.8	92.3
実施例7	CsOAc	96.9	73.3	22.9	93.2
実施例8	Zn(OAc) <sub>2</sub>	96.4	72.7	23.1	92.4
比較例1	—	93.2	67.0	23.7	84.5

注) acac : アセチルアセトナト、OAc : OCOCH<sub>3</sub>

【0027】実施例9

実施例1において配位子をビス(2-ジフェニルホスフィノエチル)フェニルホスフィン5.346gに変えたほかは、実施例1と同様に反応と分析を行った。その結果を表2に示す。

【0028】比較例2

実施例9において金属塩を添加しなかったほかは、実施例9と同様に反応と分析を行った。その結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

実施例 及び 比較例	金属塩	ブタジエン 反応率 (%)	3-ペンテン酸 1/10 選択率 (%)	2-ペンテン酸 1/10 選択率 (%)	ペンテン酸1/10 全収率 (%)
実施例9	CsCl	97.5	60.7	20.2	78.9
比較例2	—	96.2	55.3	18.4	70.9

【0030】実施例10

実施例1において配位子をトリフェニルホスフィン2.623gに変えたほかは、実施例1と同様に反応と分析を行った。その結果を表3に示す。

【0031】比較例3

実施例10において金属塩を添加しなかったほかは、実施例10と同様に反応と分析を行った。その結果を表3に示す。

【0032】

【表3】

実施例 及び 比較例	金属塩	ブタジエン 反応率 (%)	3-ペンテン酸 1/10 選択率 (%)	2-ペンテン酸 1/10 選択率 (%)	ペンテン酸1/10 全収率 (%)
実施例10	CsCl	98.8	49.7	16.6	65.5
比較例3	—	98.2	44.1	14.7	57.7

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】本発明により、一酸化炭素圧が低い温和な反応条件で、共役ジエンを一酸化炭素及びアルコールと反応させてアルケンカルボン酸エステルを高選択率及び高収率で製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 B 61/00	3 0 0			